

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 7 - 1 4 2 3 4 9

(43) 【公開日】 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 6 月 2 日

(54) 【発明の名称】 現像工程におけるフォトレジストパターン  
の倒れを防止する方法

(51) 【国際特許分類第 6 版】

H01L 21/027

【 F I 】

H01L 21/30 569 E 7352-4M

569 F 7352-4M

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 1 8

【出願形態】 O L

【全頁数】 1 1

(21) 【出願番号】 特願平 5 - 2 8 6 8 3 4

(22) 【出願日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 1 1 月 1 6 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 6 0 1 3

【氏名又は名称】 三菱電機株式会社

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号

(72) 【発明者】

【氏名】 井上 正巳

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号  
三菱電機株式会社半導体基礎研究所内

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication  
(A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan U  
nexamined Patent Publication Hei 7 - 142349

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1995 (199  
5) June 2 day

(54) [Title of Invention] COLLAPSING OF PHOTORESIST P  
ATTERN IN DEVELOPING STEP IS PREVENTED METHC

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

H01L 21/027

[FI]

H01L 21/30 569 E 735 2- 4M

569 F 735 2- 4M

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 18

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 11

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5 - 28  
6834

(22) [Application Date] 1993 (1993) November 16 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000006013

[Name] MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION (DB 69-0  
4-3699)

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 2-2-3

(72) [Inventor]

[Name] Inoue Masami

[Address] Inside of Hyogo Prefecture Amagasaki City Tsukagu  
hi Hommachi 8-1-1 Mitsubishi Electric Corporation (DB 69-  
054-3699) semiconductor Advanced Research Laboratories

(72) 【発明者】

【氏名】 炭谷 博昭

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号  
三菱電機株式会社半導体基礎研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 渡辺 寛

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号  
三菱電機株式会社半導体基礎研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 浅野 和夫

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号  
三菱電機株式会社半導体基礎研究所内

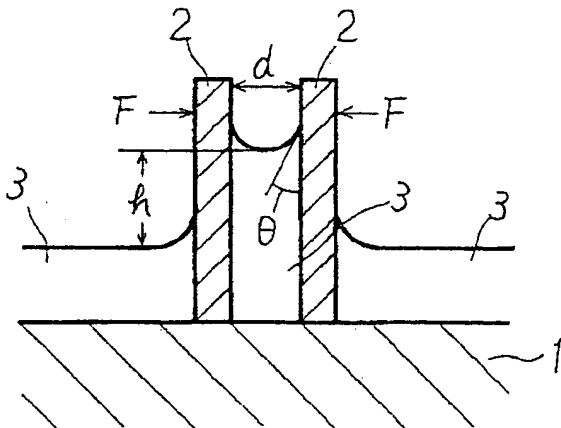
(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【目的】 現像工程における高アスペクト比のレジストパターンの倒れを防止する。

【構成】 現像液とリンス液の少なくとも一方に界面活性剤を混入し、表面処理によってレジストパターン表面の濡れ性と粘着性を低下させ、またはレジストパターン間の液体中に微小な気泡もしくは微粒子を分散させてレジストパターン間の接触を防止することによってレジストパターン倒れを低減させる。



(72) [Inventor]

[Name] Sumitani Hiroaki

[Address] Inside of Hyogo Prefecture Amagasaki City Tsukaguchi Hommachi 8-1-1 Mitsubishi Electric Corporation (DB 69-054-3699) semiconductor Advanced Research Laboratories

(72) [Inventor]

[Name] Watanabe Hiroshi

[Address] Inside of Hyogo Prefecture Amagasaki City Tsukaguchi Hommachi 8-1-1 Mitsubishi Electric Corporation (DB 69-054-3699) semiconductor Advanced Research Laboratories

(72) [Inventor]

[Name] Asano Kazuo

[Address] Inside of Hyogo Prefecture Amagasaki City Tsukaguchi Hommachi 8-1-1 Mitsubishi Electric Corporation (DB 69-054-3699) semiconductor Advanced Research Laboratories

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Objective] Collapsing of resist pattern of large aspect ratio in developing step is prevented.

[Constitution] It mixes surfactant to at least one of developer and rinse liquid, wettability and tackiness of resist pattern surface decreasing with surface treatment, or dispersing the fine gas bubble or microparticle in liquid between resist pattern, it decreases the resist pattern breakdown by preventing contact between resist pattern.

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 現像工程におけるフォトリソパターン  
の倒れを防止する方法であって、

前記現像工程に用いられる現像液とリンス液との少なく  
とも一方の液中に界面活性剤を添加して前記液の表面張  
力を低下させることを特徴とするフォトリソパターン  
の倒れを防止する方法。

【請求項 2】 前記界面活性剤はフッ素系の界面活性剤  
であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記フッ素系界面活性剤は、パーフルオ  
ロアルキルスルホン酸アンモニウム塩とパーフルオロア  
ルキルポリエキシエチレンエタノールの少なくとも 1 つ  
を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記リンス液はさらに表面張力を低減さ  
せるために昇温されることを特徴とする請求項 1 ないし  
3 のいずれかの項に記載された方法。

【請求項 5】 現像工程におけるフォトリソパターン  
の倒れを防止する方法であって、

前記現像工程に用いられる水性現像液と水性リンス液と  
の少なくとも一方の液中に表面張力の小さな有機溶媒を  
添加することによって前記液の表面張力を低下させるこ  
とを特徴とするフォトリソパターンの倒れを防止す  
る方法。

【請求項 6】 前記有機溶媒はアルコール類であることを  
特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 前記アルコール類は、メタノールとエタ  
ノールの少なくとも 1 つを含むことを特徴とする請求項  
6 に記載の方法。

【請求項 8】 現像工程におけるフォトリソパターン  
の倒れを防止する方法であって、

前記現像工程で用いられた現像液とリンス液との少なく  
とも一方を凍結乾燥法によって除去することを特徴とす  
るフォトリソパターンの倒れを防止する方法。

[Claim(s)]

[Claim 1] Being a method which prevents collapsing of photoresist pattern in developing step,

Adding surfactant in liquid of at least one of developer and rinse liquid which are used for aforementioned developing step, surface tension of the aforementioned liquid method which prevents collapsing of the photoresist pattern which designates that it decreases as feature.

[Claim 2] As for aforementioned surfactant method which is stated in Claim 1 which designates that it is a surfactant of fluorine type as feature.

[Claim 3] As for aforementioned fluorine-based surfactant, method which is stated in the Claim 2 which designates that at least one of ammonium perfluoroalkylsulfonate salt and perfluoroalkyl polyethylene ethanol is included as feature.

[Claim 4] As for aforementioned rinse liquid furthermore in order to decrease the surface tension temperature rise method which is stated in section of any of Claims 1 through 3 which designates that it is done as feature.

[Claim 5] Being a method which prevents collapsing of photoresist pattern in developing step,

By adding small organic solvent of surface tension in liquid of at least one of the water-based developing liquid and aqueous rinse liquid which are used for aforementioned developing step the surface tension of aforementioned liquid method which prevents the collapsing of photoresist pattern which designates that it decreases as feature.

[Claim 6] As for aforementioned organic solvent method which is stated in Claim 5 which designates that it is an alcohol as feature.

[Claim 7] As for aforementioned alcohols, method which is stated in the Claim 6 which designates that at least one of methanol and ethanol is included as feature.

[Claim 8] Being a method which prevents collapsing of photoresist pattern in developing step,

Method which prevents collapsing of photoresist pattern which designates that at least one of developer and rinse liquid which are used with the aforementioned developing step is removed with lyophilization method as feature.

【請求項 9】 現像工程におけるフォトリソパターン  
の倒れを防止する方法であって、

レジスト材中に界面活性剤を添加することによって液体  
に対する前記レジストパターンの濡れ性を低下させるこ  
とを特徴とするフォトリソパターンの倒れを防止す  
る方法。

【請求項 10】 前記界面活性剤はフッ素系の界面活性  
剤であることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】 現像工程におけるフォトリソパタ  
ーンの倒れを防止する方法であって、

現像された前記レジストパターンの表面にシリル化反応  
を生じさせることによって前記表面の濡れ性と粘着性を  
低下させることを特徴とするフォトリソパターンの  
倒れを防止する方法。

【請求項 12】 前記シリル化反応を生じさせるシリル  
化剤は、ビスジ（メチルアミノ）ジメチルシランを含む  
ことを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】 現像工程におけるフォトリソパタ  
ーンの倒れを防止する方法であって、

現像された前記レジストパターンの表面にポリマコンプ  
レックスを形成することによって、前記表面の濡れ性と  
粘着性を低下させることを特徴とするフォトリソパ  
ターンの倒れを防止する方法。

【請求項 14】 前記ポリマコンプレックスを形成する  
ために、前記現像されたレジストパターンはポリエチレ  
ングリコール、ポリビニルピロリドン、およびポリアク  
リルアミドの少なくとも 1 つを含む水溶液中に浸される  
ことを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】 現像工程におけるフォトリソパタ  
ーンの倒れを防止する方法であって、

現像された前記レジストパターンの表面をラングミュワ  
・ブロジェット薄膜で覆うことによって前記表面の濡れ  
性と粘着性を低減させることを特徴とするフォトリソ  
パターンの倒れを防止する方法。

【請求項 16】 現像工程におけるフォトリソパタ  
ーンの倒れを防止する方法であって、

[Claim 9] Being a method which prevents collapsing of photoresist pattern in developing step,

Wettability of aforementioned resist pattern for liquid by adding the surfactant in resist method which prevents collapsing of the photoresist pattern which designates that it decreases as feature.

[Claim 10] As for aforementioned surfactant method which is stated in Claim 9 which designates that it is a surfactant of fluorine type as feature.

[Claim 11] Being a method which prevents collapsing of photoresist pattern in developing step,

By causing silation reaction in surface of aforementioned resist pattern which was developed wettability and tackiness of aforementioned surface the method which prevents collapsing of photoresist pattern which designates that it decreases as feature.

[Claim 12] As for silylation which causes aforementioned silation reaction, method which is stated in Claim 11 which designates that bis di (methylamino) dimethyl silane is included as feature.

[Claim 13] Being a method which prevents collapsing of photoresist pattern in developing step,

By forming polymer complex in surface of aforementioned resist pattern which was developed, wettability and tackiness of aforementioned surface the method which prevents collapsing of photoresist pattern which designates that it decreases as feature.

[Claim 14] In order to forming aforementioned polymer complex, description above as for the resist pattern which was developed method which is stated in Claim 13 which designates that it is dampened in aqueous solution which includes at least one of polyethylene glycol, polyvinyl pyrrolidone, and polyacrylamide as feature.

[Claim 15] Being a method which prevents collapsing of photoresist pattern in developing step,

Method which prevents collapsing of photoresist pattern which designates the wettability of aforementioned surface and that tackiness is decreased as feature by covering surface of aforementioned resist pattern which was developed with run oleaster \* Blodgett thin film.

[Claim 16] Being a method which prevents collapsing of photoresist pattern in developing step,

現像された前記レジストパターン間の間を満たしている液中に小さな気泡を発生させ、前記気泡は隣接するレジストパターン間の接触を防止することを特徴とするフォトリソレジストパターンの倒れを防止する方法。

【請求項 17】 前記気泡は超音波振動を利用して発生させられることを特徴とする請求項 16 の方法。

【請求項 18】 現像工程におけるフォトリソレジストパターンの倒れを防止する方法であって、

現像された前記レジストパターン間の間を満たしている液中に微粒子を混入し、前記微粒子は隣接するレジストパターン間の接触を防止するように作用し、後のエッチング工程において容易に溶解除去され得るものであることを特徴とするフォトリソレジストパターンの倒れを防止する方法。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フォトリソレジストパターンの現像工程に関し、特に、その現像工程における微細で高アスペクト比のレジストパターンの倒れの防止に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年の半導体デバイスにおいては、DRAM で代表されるように高集積化がますます進められ、さらに精度の高い微細加工技術が要求されるようになっている。最近では、256メガDRAMの開発が進められ、クォーターミクロン（0.25  $\mu\text{m}$ ）レベルの寸法精度を有する微細加工技術が必要になっている。一方、SR（シンクロトロン放射）露光技術や電子ビーム直接描画技術などの次世代転写技術の研究も活発化しており、0.1  $\mu\text{m}$ レベルの寸法精度を有する微細パターンを得ることが可能な露光技術が実現化されてきた。このような技術的背景の中で、クォーターミクロンの寸法精度領域における転写技術が、開発と研究の両面から盛んに検討されている。

【0003】 最近のこのような技術的背景の下において、クォーターミクロン領域における微細で高アスペクト

Generating small gas bubble in liquid which fills up between the aforementioned resist pattern which was developed, as for aforementioned gas bubble method which prevents collapsing of photoresist pattern which designates that contact between resist pattern which is adjacent is prevented as feature.

[Claim 17] As for aforementioned gas bubble method of Claim 16 which designates that it occurs making use of ultrasonic vibration as feature.

[Claim 18] Being a method which prevents collapsing of photoresist pattern in developing step,

Microparticle is mixed in liquid which fills up between the aforementioned resist pattern which was developed, method which prevents the collapsing of photoresist pattern which designates that it is something where the aforementioned microparticle be done operates, in order to prevent the contact between resist pattern which is adjacent in etching step after easily the dissolution and removal can as feature.

#### [Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards developing step of photoresist pattern, especially, it is something regarding prevention of collapsing of resist pattern of high aspect ratio with fine in developing step.

[0002]

[Prior Art] Regarding semiconductor device of recent years, in order to be represented with the DRAM, trend to high integration is advanced more and more, furthermore is designed in such a way that microfabrication technology where precision is high is required. Recently, it can advance development of 256 mega DRAM, microfabrication technology which possesses dimensional accuracy of quarter micron (0.25  $\mu\text{m}$ ) level has become necessary. On one hand, SR (synchrotron emission) exposure technology and electron beam also research of the drawing technology or other next generation copying technology had done activation directly, exposure technology whose it is possible to obtain fine pattern which possesses dimensional accuracy of 0.1  $\mu\text{m}$  level was actualized and was converted. In this kind of technological background, copying technology in dimensional accuracy region of quarter micron, is examined actively from both surfaces of development and research.

[0003] In under recent this kind of technically condition, it has become problem where the collapsing of resist pattern which

比のレジストパターンの現像工程中に発生するレジストパターンの倒れが重大な問題となっている。SR露光による0.1~0.15  $\mu\text{m}$ レベルの超微細レジストパターンにおいてのみならず、エキシマレーザを用いたレーザ転写による0.25  $\mu\text{m}$ レベルのレジストパターンにおいてもレジストパターンの倒れが見られ、露光方式にかかわらずクォーターミクロン領域においてレジストパターンの倒れが見られる。

【0004】レジストパターンの微細化のためには、露光用の光はより短い波長を有することが望ましく、従来の水銀ランプの輝線であるi線からエキシマレーザへの変更が試みられ、さらに、SR光への変更が試みられている。しかし、露光されるパターン寸法がクォーターミクロンの精度になっても、レジストの膜厚は従来から変更されないで、得られるレジストパターンのアスペクト比（レジストパターンの線幅に対するレジスト層の高さの比率）が高くなり、レジストパターンの倒れが起こりやすくなる。このようなレジストパターンの倒れが起これば、レジストパターンの解像度が大きく損なわれることが明らかである。すなわち、露光の寸法精度がクォーターミクロンより高い精度を有していても、その露光方式の限界解像度に達することなくレジストパターンの倒れが発生し、露光の寸法精度を生かすことができないのが現状である。

【0005】図2ないし図4は、このようなレジストパターンの倒れの例を図解する概略的な垂直断面図である。

【0006】図2において、半導体基板1上のレジストパターン2は、何らかの横方向の力を受けることによって基板から剥がれ、2つのレジストパターン2が互いにもたれ合っている。

【0007】図3においては、レジストパターン2は半導体基板1から剥離していないが、1つのレジストパターン2が折れている。

【0008】図4においては、レジストパターン2は半導体基板1から剥離していないが、2つのレジストパターン2がそれらの上部において互いに接着している。現像直後のレジストパターンの表面は一般に粘着性が高く、何らかの横方向の力が作用したときにこのような倒れが起こり得る。

【0009】上述のようなレジストパターンの倒れを生じさせるように作用する力として、次のような種々のものが考えられる。すなわち、(1) 現像液やリンス液の表面張力；(2) 現像液やリンス液の局所的な流れの速度差による圧力；(3) 現像液やリンス液の蒸発時におけるパターン空隙間の圧力差；(4) コーティング装置と現像装置を兼ね備えたクォーターデベロッパの遠心力；(5) 現像液中の局所的な濃度差による対流；(6)

with fine in quarter micron region occurs in developing step of resist pattern of high aspect ratio is serious. In ultrafine resist pattern of 0.1 to 0.15  $\mu\text{m}$  level due to SR exposure furthermore, you can see collapsing of resist pattern regarding resist pattern of 0.25  $\mu\text{m}$  level, due to laser copying which uses excimer laser you can see collapsing of the resist pattern in quarter micron region regardless of exposure system.

[0004] For narrowing of resist pattern, as for light for exposure it is desirable to possess a shorter wavelength, you can try modification to excimer laser from i-line which is a bright line of conventional mercury lamp, furthermore, modification to SR light is tried. But, pattern dimension which is exposed becomes precision of quarter micron, because film thickness of resist is not modified from until recently, the aspect ratio (For linewidth of resist pattern ratio of height of resist layer) of resist pattern which is acquired becomes high, the collapsing of resist pattern becomes easy to happen. If collapsing of this kind of resist pattern happens, it is clear for the resolution of resist pattern to be largely impaired. Having possessed precision where dimensional accuracy of namely, exposure is higher than quarter micron, fact that collapsing of resist pattern cannot occur utilize dimensional accuracy of exposure without reaching to limit resolution of the exposure system, is present state.

[0005] Figure 2 through Figure 4 is conceptual perpendicular cross section which diagrams example of collapsing of this kind of resist pattern.

[0006] In Figure 2, as for resist pattern 2 on semiconductor substrate 1, release and 2 resist pattern 2 dripping are agreeable even mutually from substrate by receiving the power of a some transverse direction.

[0007] Regarding Figure 3, resist pattern 2 has not peeled off from semiconductor substrate 1. resist pattern 2 of one is broken

[0008] Regarding Figure 4, resist pattern 2 has not peeled off from semiconductor substrate 1. 2 resist pattern 2 it has glued mutually in those upper part. When surface of resist pattern immediately after developing tackiness was high generally, power of a some transverse direction affected, this kind of collapsing can happen.

[0009] As caused collapsing of resist pattern an above-mentioned way, you can think next kind of various ones as power which operates. surface tension of namely, (1) developer and rinse liquid; It depends on (2) developer and rate difference of localized flow of the rinse liquid pressure; (3) developer and at time of evaporation of rinse liquid pressure difference between pattern gap; (4) coater and holds developing apparatus centrifugal force of quarter developer which; countercurrent

現像液中におけるレジストの局所的な溶解速度差；（７）現像時におけるレジストの体積膨張；（８）静電氣的相互作用；（９）レジストの内部応力；および（１０）パターン形状に影響されるレジスト層の重心の位置などがパターンの倒れを生じさせるように作用し得ると考えられる。

【００１０】上記のようないずれかの要因または複数の要因が重なり合って作用する場合にレジストパターンの揺れが生じ、この揺れを生じさせる力がレジストの強度や基板との接着強度を上回った場合に、レジストパターンの折れや剥がれが発生し得る。また、前述の揺れに対してレジストの弾性による復元力が十分であったとしても、ファンデアワールス力や静電氣的相互作用などによって隣接パターン間が接着し、図４に示されているような倒れが発生し得る。すなわち、現像直後のレジストパターンは接着剤が塗布されたような状態にあり、隣接するレジストパターンが一度接触すれば離れにくくなるものと考えられる。また、現像中にレジスト内部で発生した応力によるレジストパターンの反りも基板からのレジストパターンの剥離を誘発し、倒れの原因になると考えられる。

【００１１】クォーターミクロンより微細な寸法精度を有する高解像レジストパターンを実現するためには、上述のようなレジストパターンの倒れを防止することが不可欠である。レジストパターン倒れの防止策として、これまでに、レジストと半導体基板との接着力を向上させる努力が払われてきた。たとえば、半導体基板の表面処理や基板表面上への成膜処理の改善がなされてきた。もちろん、このような方法によってレジストパターン倒れをある程度減少させることができるので、今後も十分な検討が期待される。しかしながら、レジストパターンの微細化に伴って、レジストパターンと半導体基板との接触面積が非常に小さくなり、表面処理のみによるレジストパターンの倒れの減少は限界となってきた。そこで、レジストと基板との接着力の向上だけでなく、レジストパターン倒れの原因となる力を除去することを考慮する必要が生じてきた。

【００１２】最近では、レジストパターン倒れの原因についていろいろと検討されており、レジストパターン倒れの主要な原因は現像後のリンス液の表面張力であるとの見解が１９９３年の応用物理学学会春季講演概要集第１０９頁講演番号２９ｐ－Ｌ－３および２９ｐ－Ｌ－４において報告されている。すなわち、現像処理されたレジストパターンは現像液を洗い流すためにリンス液によって洗浄されるが、この洗浄時におけるリンス液の表面張力がレジストパターン倒れの主要な原因であると報告さ

due to localized concentration difference in (5) developer; localized dissolution rate difference of the resist in (6) developer; as volume expansion of resist at time of (7) development; (8) electrostatic interaction; internal stress of (9) resist; and position etc of center of gravity of resist layer which has an influence on (10) pattern causes collapsing of pattern, it is thought that it can operate.

[0010] As description above factor of any or factor of multiple being agreeable, shaking of resist pattern occurs when it operates, power which causes this shaking can occur in strength of resist and when adhesion strength of substrate is exceeded, breaking and peeling of resist pattern. In addition, assuming, that recovery force due to elasticity of resist vis-a-vis aforementioned shaking was fully between of the adjacent pattern glues with Van der Waals force and electrostatic interaction etc, kind of collapsing which is shown in Figure 4 can occur. As for resist pattern immediately after namely, developing, if there is a kind of state where adhesive was applied and resist pattern which is adjacent contacts one time, to leave it is thought thing which becomes difficult. In addition, while developing it is thought that also warp of the resist pattern due to stress which occurs with resist inside induces the exfoliation of resist pattern from substrate, becomes cause of collapsing.

[0011] In order to actualize high resolution resist pattern which possesses microscopic dimensional accuracy from the quarter micron, fact that collapsing of resist pattern as above-mentioned way is prevented is essential. As prevention measure of resist pattern breakdown, so far, effort which improves was paid the adhesion strength of resist and semiconductor substrate. You did surface treatment of for example semiconductor substrate and improvement of film-forming process to on the substrate surface. Of course, because resist pattern breakdown certain extent can be decreased with this kind of method, in future sufficient examination is expected. But, contact area of resist pattern and semiconductor substrate to become very small attendant upon narrowing of resist pattern, decrease of collapsing of the resist pattern with only surface treatment became limit. Then, not only an improvement of adhesion strength of resist and substrate, the necessity to consider fact that power which becomes the cause of resist pattern breakdown is removed occurred.

[0012] Recently, variety we are examined concerning cause of the resist pattern breakdown, principal cause of resist pattern breakdown opinion that it is a surface tension of the rinse liquid after developing, is reported in The Japan Society of Applied Physics Spring lecture abstract 10th 9 page lecture number 29p-L-3 and 29p-L-4 of the 1993. resist pattern which namely, development is done washes in order to wash away the developer by rinse liquid, but it is reported that surface tension of rinse liquid at this washing time is principal cause of resist pattern

れている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】 以上のように、クォーターミクロンより微細な寸法精度を有するレジストパターンを実現するためには、レジストパターン倒れを確実に防止する方法が期待される。そのためには、レジストと基板との接着力の向上を図るのみならず、レジストパターン倒れを引き起こすように作用する力を低減することが望まれる。また、レジストパターン間の接着を防止することによって、レジストパターン倒れを低減することも望まれる。

【0014】そこで、本発明は、微細なレジストパターンの現像工程においてレジストパターン倒れをより確実に防止し得る方法を提供することを目的としている。

【0015】

【課題を解決するための手段】 本発明の1つの態様によれば、現像工程においてレジストパターンの倒れを防止する方法は、その現像工程に用いられる現像液とリンス液との少なくとも一方の液中に界面活性剤を添加してその液の表面張力を低下させることを特徴としている。

【0016】本発明のもう1つの態様によれば、現像工程においてレジストパターンの倒れを防止する方法は、その現像工程に用いられる水性現像液と水性リンス液との少なくとも一方の液中に表面張力の小さな有機溶媒を添加することによってその水性液の表面張力を低下させることを特徴としている。

【0017】本発明のさらにもう1つの態様によれば、現像工程においてレジストパターンの倒れを防止する方法は、その現像工程で用いられた現像液とリンス液との少なくとも一方を凍結乾燥法によって除去することを中心としている。

【0018】本発明のさらにもう1つの態様によれば、現像工程においてレジストパターンの倒れを防止する方法は、レジスト材中に界面活性剤を添加することによって液体に対するレジストパターンの濡れ性を低下させることを特徴としている。

【0019】本発明のさらにもう1つの態様によれば、現像工程においてレジストパターンの倒れを防止する方法は、現像されたそのレジストパターンの表面にシリル化反応を生じさせることによってその表面の濡れ性と粘着性を低下させることを特徴としている。

breakdown.

[0013]

[Problems to be Solved by the Invention] Like above, in order to actualize resist pattern which possesses microscopic dimensional accuracy from quarter micron, method which prevents resist pattern breakdown securely is expected. For that, improvement of adhesion strength of resist and substrate is assured, in order furthermore, to cause resist pattern breakdown, it is desired that the power which operates is decreased. In addition, it is desired that resist pattern breakdown is decreased by preventing glueing between resist pattern.

[0014] Then, this invention has designated that method which can prevent the resist pattern breakdown more securely in developing step of microscopic resist pattern is offered as objective.

[0015]

[Means to Solve the Problems] As for method which prevents collapsing of resist pattern according to embodiment of one of this invention, in developing step, adding surfactant in liquid of at least one of developer and rinse liquid which are used for developing step, surface tension of liquid it designates that it decreases as a feature.

[0016] As for method which prevents collapsing of resist pattern according to embodiment of another of this invention, in developing step, surface tension of the aqueous liquid it designates that it decreases as a feature by adding small organic solvent of surface tension in liquid of at least one of water-based developing liquid and the aqueous rinse liquid which are used for developing step.

[0017] As for method which prevents collapsing of resist pattern furthermore according to embodiment of another of this invention, in the developing step, it designates that at least one of developer and rinse liquid which are used with developing step is removed with lyophilization method as a feature.

[0018] Method which prevents collapsing of resist pattern furthermore according to embodiment of another of this invention, in developing step the wettability of resist pattern for liquid by adding surfactant in resist has designated that it decreases as a feature.

[0019] Method which prevents collapsing of resist pattern furthermore according to embodiment of another of this invention, in developing step the wettability and tackiness of surface has designated that it decreases as a feature by causing silanization reaction in surface of resist pattern which was developed.



【0020】本発明のさらにもう1つの態様によれば、現像工程においてレジストパターンの倒れを防止する方法は、現像されたそのレジストパターンの表面にポリマコンプレックスを形成することによってその表面の濡れ性と粘着性を低下させることを特徴としている。

【0021】本発明のさらにもう1つの態様によれば、現像工程においてレジストパターンの倒れを防止する方法は、現像されたそのレジストパターンの表面をラングミュワ・プロジェクト薄膜で覆うことによってその表面の濡れ性と粘着性を低減させることを特徴としている。

【0022】本発明のさらにもう1つの態様によれば、現像工程においてレジストパターンの倒れを防止する方法は、現像されたそのレジストパターンの間を満たしている液中に小さな気泡を発生させ、それらの気泡は隣接するレジストパターン間の接触を防止することを特徴としている。

【0023】本発明のさらにもう1つの態様によれば、現像工程においてレジストパターンの倒れを防止する方法は、現像されたそのレジストパターンの間を満たしている液中に微粒子を混入し、それらの微粒子は隣接するレジストパターン間の接触を防止するように作用し、後のエッチング工程において容易に溶解除去され得るものであることを特徴としている。

【0024】

【作用】本発明の1つの態様によるフォトリジストパターンの倒れを防止する方法においては、現像液とリンス液との少なくとも一方の液中に界面活性剤を添加してその液の表面張力が低下させられるので、レジストパターンの倒れを生じさせるように作用する力を低減させることができる。

【0025】本発明のもう1つの態様によるフォトリジストパターンの倒れを防止する方法においては、水性現像液と水性リンス液との少なくとも一方の液中に表面張力の小さな有機溶媒を添加することによってその液の表面張力が低下させられるので、レジストパターン倒れを生じさせるように作用する力を低減させることができる。

【0026】本発明のもう1つの態様によるフォトリジストパターンの倒れを防止する方法においては、現像液とリンス液との少なくとも一方が凍結乾燥法によって除去されるので、レジストパターン倒れを生じさせるように作用する液体の表面張力が存在しない。

[0020] Method which prevents collapsing of resist pattern furthermore according to embodiment of another of this invention, in developing step the wettability and tackiness of surface has designated that it decreases as feature by forming polymer complex in surface of resist pattern which was developed.

[0021] Method which prevents collapsing of resist pattern furthermore according to embodiment of another of this invention, in developing step has designated wettability of surface and that tackiness is decreased as feature by covering surface of resist pattern which was developed with the run of the Blodgett thin film.

[0022] As for method which prevents collapsing of resist pattern furthermore according to embodiment of another of this invention, in the developing step, generating small gas bubble in liquid which fills up between the resist pattern which was developed, as for those gas bubble it designates that contact between resist pattern which is adjacent is prevented as feature.

[0023] Furthermore in embodiment of another of this invention we depend, method which prevents collapsing of resist pattern in developing step mixes microparticle in liquid which fills up between resist pattern which was developed, those microparticle operate, in order to prevent contact between resist pattern which is adjacent easily designate that it is something which dissolution and removal can be done as feature in etching step after.

[0024]

[Work or Operations of the Invention] Regarding to method which prevents collapsing of photoresist pattern with the embodiment of one of this invention, adding surfactant in liquid of the at least one of developer and rinse liquid, because surface tension of liquid decreases, as caused collapsing of resist pattern it can decrease the power which operates.

[0025] Regarding to method which prevents collapsing of photoresist pattern with the embodiment of another of this invention, because surface tension of liquid decreases by adding small organic solvent of surface tension in liquid of the at least one of water-based developing liquid and aqueous rinse liquid, caused resist pattern breakdown, it can decrease the power which operates.

[0026] Regarding to method which prevents collapsing of photoresist pattern with the embodiment of another of this invention, because at least one of developer and rinse liquid it is removed by lyophilization method, as caused resist pattern breakdown, the surface tension of liquid which operates does not exist.

[0027] 本発明のさらにもう1つの態様によるフォトリソパターン倒れの防止する方法においては、レジスト材中に界面活性剤を添加することによって液体に対するレジストパターンの濡れ性が低下させられるので、レジストパターン倒れを生じさせるように作用する現像液やリンス液の表面張力の影響を低減させることができる。

[0028] 本発明のさらにもう1つの態様によるフォトリソパターン倒れの防止する方法においては、現像されたレジストパターンの表面にシリル化反応を生じさせることによってその表面の濡れ性と粘着性が低下させられるので、レジストパターン倒れを生じさせるように作用する液体の表面張力による影響を低減させ得るとともに、レジストパターン間の粘着によるパターン倒れを防止することができる。

[0029] 本発明のさらにもう1つの態様によるフォトリソパターン倒れの防止する方法においては、現像されたレジストパターンの表面にポリマコンプレックスを形成することによってその表面の濡れ性と粘着性が低下させられるので、レジストパターン倒れを生じさせるように作用する液体の表面張力の影響を低減させ得るとともにレジストパターン間の粘着によるレジストパターン倒れを防止することができる。

[0030] 本発明のさらにもう1つの態様によるフォトリソパターン倒れの防止する方法においては、現像されたレジストパターンの表面をラングミュア・ブロジェット薄膜で覆うことによってその表面の濡れ性と粘着性が低減させられるので、レジストパターン倒れを生じさせる液体の表面張力の影響を低減することができるとともに、レジストパターン間の粘着によるレジストパターン倒れを防止することができる。

[0031] 本発明のさらにもう1つの態様によるフォトリソパターン倒れの防止する方法においては、現像されたレジストパターンの間を満たしている液中に小さな気泡を発生させ、それらの気泡は隣接するレジストパターン間の接触を防止するので、レジストパターンの高さ方向における湾曲度を低減させることができるとともに、レジストパターン間の粘着によるレジストパターン倒れを防止することができる。

[0032] 本発明のさらにもう1つの態様によるフォトリソパターン倒れの防止する方法においては、現像されたレジストパターンの間を満たしている液中に微粒子を混入し、それらの微粒子は隣接するレジストパターン間の接触を防止するように作用するので、レジストパターンの高さ方向における湾曲の度合いを低減することができるとともに、レジストパターン間の粘着によるレジストパターン倒れを防止することができる。

[0027] Regarding to method which prevents collapsing of photoresist pattern furthermore with embodiment of another of this invention, because the wettability of resist pattern for liquid by adding surfactant in resist decreases, as caused resist pattern breakdown, it can decrease influence of the surface tension of developer and rinse liquid which operate.

[0028] Prevents collapsing of photoresist pattern furthermore with embodiment of the another of this invention regarding to method which, Because wettability and tackiness of surface decrease by causing the silanization reaction in surface of resist pattern which was developed, as caused the resist pattern breakdown, as influence with surface tension of liquid which operates can be decreased, pattern breakdown due to sticking between resist pattern can be prevented.

[0029] Prevents collapsing of photoresist pattern furthermore with embodiment of the another of this invention regarding to method which, Because wettability and tackiness of surface decrease by forming the polymer complex in surface of resist pattern which was developed, as caused the resist pattern breakdown, as influence of surface tension of liquid which operates can be decreased resist pattern breakdown due to sticking between resist pattern can be prevented.

[0030] Prevents collapsing of photoresist pattern furthermore with embodiment of the another of this invention regarding to method which, Because wettability and tackiness of surface decrease by covering the surface of resist pattern which was developed with run oleas \* Blodgett thin film, as influence of surface tension of liquid which causes resist pattern breakdown can be decreased, resist pattern breakdown due to sticking between resist pattern can be prevented.

[0031] Prevents collapsing of photoresist pattern furthermore with embodiment of the another of this invention regarding to method which, Generating small gas bubble in liquid which fills up between the resist pattern which was developed, because those gas bubble prevent contact between resist pattern which is adjacent, as it can decrease degree of curve in height direction of resist pattern, it can prevent resist pattern breakdown due to sticking between resist pattern.

[0032] Prevents collapsing of photoresist pattern furthermore with embodiment of the another of this invention regarding to method which, To mix microparticle in liquid which fills up between resist pattern which was developed, because those microparticle operate in order to prevent the contact between resist pattern which is adjacent, as extent of curve in height direction of resist pattern can be decreased, resist pattern breakdown due to the sticking between resist pattern can be prevented.

【0033】

【実施例】 上述のように、レジストパターン倒れは種々の要因によって発生すると考えられるが、本発明においては、レジストパターン倒れの防止策として特に効果のあった現像液やリンス液の表面張力の低減、レジスト表面の濡れ性の低減およびレジストパターン相互間の接着性の低減について詳細に検討した。

【0034】 図1において、レジストパターン倒れの発生に対する現像液またはリンス液の表面張力による影響を説明するための概略的な断面図が示されている。この図において、半導体基板1上には、現像された高アスペクト比のレジストパターン2が形成されている。すなわち、底面の幅に比べて大きな高さを有する2つのレジストの板2が基板1上に立っている。これらのレジストの板2は、それらの上部が現像液またはリンス液のような液体3から露出している。このような状態において、レジスト板2が液体に関して良好な濡れ性を有しているとき、近接した2つのレジスト板の間隔d内の液体は表面張力に基づく毛管現象によってその液面レベルが上昇する。その上昇した液面レベルは重力によって引き下げられようとするが、そのときに液面の表面張力がレジスト板2の側面を接触角 $\theta$ の方向に引っ張るように作用する。したがって、2つのレジスト板2が互いに近づけられるような力Fが作用する。

【0035】 この場合に、レジスト板2の濡れ性が高ければレジスト板2の表面に対する液体の接触角 $\theta$ が小さくなり、2枚のレジスト板2の間隔d内にある液面レベルとそれらの板2の外側にある液面レベルとの間のレベル差hは、液体の表面張力が大きいほど大きくなる。この液面レベル差hが大きくなれば、力Fも大きくなる。すなわち、レジスト板2の液体に対する濡れ性が高いほど、また液体の表面張力が大きいほど、2枚のレジスト板2を近接させようとする力Fが大きくなる。さらに、レジストパターンの微細化が進んで、レジスト板2の間隔dが小さくなれば、毛管現象による液面レベル差hがさらに大きくなり、その結果として2枚のレジスト板2を近接させる力Fがさらに大きくなる。

【0036】 以上のことから、レジストパターンの微細化が進んでレジストパターン間の間隔dが小さくなるほどレジストパターン倒れが生じやすくなることが理解されよう。また、液体の表面張力が大きいほど、さらに、レジスト板2の濡れ性が高いほどレジストパターン倒れが生じやすくなることも理解されよう。ところで、もしレジスト板2の表面が液体に対して濡れ性を有しないとときには、2つのレジスト板2間の液面レベルが低下して

[0033]

[Working Example(s)] Above-mentioned way, resist pattern breakdown is thought that it occurs due to the various factor, but regarding to this invention, it examined in detail concerning decrease of surface tension of developer and rinse liquid which have especially effect as prevention measure of resist pattern breakdown, decrease of the wettability of resist surface and decrease of adhesiveness between resist pattern mutual.

[0034] In Figure 1, conceptual sectional view in order to explain influence with the surface tension of developer or rinse liquid for occurrence of resist pattern breakdown is shown. In this figure, resist pattern 2 of high aspect ratio which was developed is formed on semiconductor substrate 1. Sheet 2 of 2 resist which possesses big height in comparison with width of namely bottom surface stands on substrate 1. It exposes sheet 2 of these resist, from liquid 3 those upper part like the developer or rinse liquid. In this kind of state, when resist sheet 2 having possessed the satisfactory wettability in regard to liquid, as for liquid inside the interval d of 2 resist sheet which proximity is done liquid surface level rises with the capillary phenomenon which is based on surface tension. That liquid surface level which rose is about to be lowered by gravity, but in order that time for surface tension of liquid surface to pull side face of the resist sheet 2 in direction of contact angle  $\theta$ , it operates. Therefore, kind of force F where you can bring close 2 resist sheet 2 mutually operates.

[0035] If in this case, wettability of resist sheet 2 is high, contact angle of the liquid for surface of resist sheet 2 becomes small, height difference h with the liquid surface level which is inside interval d of 2 resist sheet 2 and liquid surface level which is the outside of those sheet 2, when surface tension of liquid is large, becomes large. If this liquid surface height difference h becomes large, also force F becomes large. When extent where wettability for liquid of namely, resist sheet 2 is high, in addition surface tension of liquid is large, force F which proximity tries to do 2 resist sheet 2 becomes large. Furthermore, narrowing of resist pattern advancing, if interval d of the resist sheet 2 becomes small, liquid surface height difference h due to capillary phenomenon furthermore becomes large, force F which 2 resist sheet 2 proximity is done furthermore becomes large as result.

[0036] Narrowing of resist pattern advancing from thing above, extent resist pattern breakdown where interval d between resist pattern becomes small will understand to occur becoming easy. In addition, when surface tension of liquid is large, furthermore the extent resist pattern breakdown where wettability of resist sheet 2 is high to occur will understand also fact that it becomes easy. When by way, surface of resist sheet 2 possessing wettability vis-a-vis the liquid, liquid surface level between 2

、レベル差 $h$ が負の値をもつことになる。そして、2つのレジスト板2の間には反発力が作用するものと考えられる。

【0037】実際にレジストパターンの倒れの状態を観察すれば、半導体ウエハ上のリンス液の液面レベルが乾燥によって低下していくときに、レジストパターンの上部がその液面レベルから露出した時点から急にレジストパターン倒れが起こり始める。図1における力 $F$ を小さくするためには、液体の表面張力を小さくするか、または接触角 $\theta$ が $90^\circ$ に近くなるようにすればよい。 $\theta = 90^\circ$ は、完全に濡れる状態と全く濡れない状態の中間に位置し、比較的濡れる状態であるといえる。

【0038】以上のような分析に基づいてなされた本発明の幾つかの実施例について以下に説明する。

【0039】(1) 界面活性剤の添加による表面張力の低減

現像工程においてリンス処理がなされない場合には現像液の表面張力の低減が必要になるが、現実にはほとんどの場合にリンス処理がなされるので、リンス液の表面張力の低減が必要となる。ここで、リンス液のみの表面張力を低減する場合、現像処理からリンス処理に至る間にレジストパターンの上部が液面から露出しないように注意しなければならない。

【0040】ところで、液体の表面張力は、その液体中に界面活性剤を添加することにより低減することができる。しかし、現像液に界面活性剤を添加する場合、現像条件が変わることもあるので注意しなければならない。本実施例では、リンス液への界面活性剤の添加による効果について説明する。

【0041】通常、リンス液には純水が使用されており、その表面張力は $70 \sim 80 \text{ dynes/cm}$ である。界面活性剤として、炭化水素系、シリコン系、フッ素系などの種々のものが知られているが、これらのうちの適切なものを選択しなければならない。たとえば、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのように一般的な界面活性剤もあるが、これは比較的多くの添加量が必要とし、かつ半導体汚染の原因となるナトリウムイオンを含むので、半導体ウエハ上のレジストパターンのリンス処理液に含めることはあまり望ましくない。

【0042】このような問題をも考慮しつつ、種々の界面活性剤を検討した結果、フッ素系界面活性剤を用いれば優れた効果が得られることが認められた。特に、パーフルオロアルキルスルホン酸アンモニウム塩やパーフルオロアルキルポリエキシエチレンエタノールなどが効果

resist sheet 2 decreasing, it means that the height difference  $h$  has negative number. And, it is thought thing where repulsive force operates between the 2 resist sheet 2.

【0037】If you observe state of collapsing of resist pattern actually, when the liquid surface level of rinse liquid on semiconductor wafer decreasing with drying, resist pattern breakdown starts happening suddenly from time point which upper part of resist pattern exposes from liquid surface level. In order to make force  $F$  in Figure 1 small, it makes surface tension of the liquid small or contact angle that should have tried it becomes close to  $90^\circ$ . As for  $=90^\circ$ , state which gets wet completely there is a position of intermediate of state which does not get wet completely, you can say that it is a state which gets wet relatively.

【0038】You explain below concerning several Working Example of this invention which can be done like above on basis of analysis.

【0039】(1) With addition of surfactant decrease of surface tension

When you cannot do rinse in developing step, decrease of surface tension of the developer becomes necessary, but because you can do to actuality the rinse when it is a majority, decrease of surface tension of rinse liquid becomes necessary. When here, decreases surface tension only of rinse liquid, while reaching to the rinse from development, that upper part of resist pattern does not expose from liquid surface, you must note.

【0040】By way, it can decrease surface tension of liquid, by adding the surfactant in liquid. But, when surfactant is added to developer, because there are also times when development condition changes you must note. With this working example, you explain concerning effect due to addition of surfactant to rinse liquid.

【0041】Usually, pure water is used by rinse liquid, surface tension is  $70$  to  $80 \text{ dynes/cm}$ . As surfactant, hydrocarbon, silicon-based and fluorine type or other various ones are known, but appropriate ones among these must be selected. For example straight chain sodium alkylbenzene sulfonate or other way there is also a general surfactant, but this to need relatively many addition quantity, because sodium ion which at same time becomes cause of semiconductor pollution is included it is not desirable excessively to include to rinse liquid of resist pattern on semiconductor wafer.

【0042】While considering also this kind of problem, if result of examining the various surfactant uses fluorine-based surfactant, it could recognize fact that effect which is superior is acquired. Especially, ammonium perfluoroalkyl sulfonate salt and perfluoroalkyl polyoxyethylene ethanol etc are effective,

的であり、リンス液中に5～100ppmの濃度で添加することが望ましい。なぜならば、5ppm以下の濃度では効果が小さく、逆に100ppm以上の濃度まで高めても効果に大きな差が認められないからである。リンス液中のフッ素系界面活性剤の最も望ましい濃度範囲は50～100ppmであり、その場合にリンス液の表面張力は10～20dynes/cm程度まで著しく低下する。

【0043】実際に、化学増幅型レジストを塗布した半導体ウエハをKrFエキシマレーザ露光器によって露光し、現像処理の後にフッ素系界面活性剤を添加したリンス液を用いて半導体ウエハのリンス処理を行なった。その結果、界面活性剤を添加していないリンス液を用いた場合と比較して、レジストパターンの倒れが著しく減少した。この場合に、現像処理後にレジストパターンの上部が現像液面から露出しないように注意しなければならないが、現像処理と同じ処理槽中でリンス処理することができるので、リンス槽を別に設ける必要がない。

【0044】ところで、一般に溶液は昇温することによってさらに表面張力が低下する。したがって、界面活性剤を添加したリンス液を昇温することによって、さらにレジストパターンの倒れの防止の効果を増強することができる。しかし、現像液を昇温すれば現像条件の制御が難しくなるので、現像液の温度に影響を及ぼすことなくリンス液を昇温させることによってリンス液の表面張力を低減させることが望ましい。

【0045】たとえば、水の表面張力は温度が24℃から80℃になれば72.12dynes/cmから62.60dynes/cmに低下し、エタノールの表面張力はそれと同じ温度変化において22dynes/cmから18dynes/cmに低下する。

【0046】通常、リンス処理は、現像処理の直後に現像槽と同一槽内で行なわれる。この現像処理とリンス処理は、引続く複数の半導体ウエハを処理するために断続的に繰返される。したがって、現像槽中に昇温されたリンス液が注入されれば、微妙に温度制御されている現像槽が影響を受け、断続的に処理された複数の半導体ウエハ上のレジストパターンの精度の再現性が悪化する恐れがある。したがって、現像槽と別個にリンス槽を設けることが望ましい。この場合、現像処理の後に現像液が半導体ウエハ上を完全に覆ってレジストパターンの上部が露出されない状態で、準備されたリンス槽中に直ちに移動させ、そこで昇温されているリンス液を用いてリンス処理が行なわれる。

itis desirable to add in rinse liquid with concentration of 5 to 100 ppm. Because because, with concentration of 5 ppm or less to be small, raising conversely to concentration of 100 ppm or more, big difference it cannot recognize effect in effect. concentration range where fluorine-based surfactant in rinse liquid is most desirable is 50 to 100 ppm, the surface tension of rinse liquid decreases to 10 to 20 dynes/cm extent considerably in that case.

[0043] Actually, semiconductor wafer which applied chemically amplifying resist was exposed with KrF excimer laser exposure vessel, rinse of semiconductor wafer was done making use of rinse liquid which adds fluorine-based surfactant after development. As a result, by comparison with case where rinse liquid which does not add surfactant is used, collapsing of resist pattern decreased considerably. That in this case, after development upper part of resist pattern does not expose from developer aspect, you must note. Because rinse it is possible in same treatment tank as development, it is not necessary to provide rinse tank separately.

[0044] By way, generally as for solution furthermore surface tension decreases by temperature rise doing. Therefore, by temperature rise doing rinse liquid which adds surfactant, furthermore effect of prevention of collapsing of resist pattern can be reinforced. But, if developer temperature rise is done, because control of development condition becomes difficult, without exerting influence on temperature of the developer, it is desirable to decrease surface tension of rinse liquid by temperature rise doing rinse liquid.

[0045] Surface tension of for example water if temperature from 24 °C becomes the 80 °C, from 72.12 dynes/cm decreases to 62.60 dynes/cm, surface tension of ethanol from 22 dynes/cm decreases to 18 dynes/cm in same temperature change as that.

[0046] Usually, rinse immediately after development is done inside the developing tank and same vessel. This development and rinse in order to treat semiconductor wafer of plural which continues are repeated in discontinuous. Therefore, rinse liquid which if temperature rise is done was filled in the developing tank, there is a possibility reproducibility of precision of resist pattern on the semiconductor wafer of plural to which delicately developing tank which temperature control is done received influence, was treated to discontinuous deteriorating. Therefore, it is desirable to provide rinse tank separately with the developing tank. In this case, developer being covered on semiconductor wafer completely after the development, with state where upper part of resist pattern is not exposed, moving in rinse tank which is prepared at once, rinse is done making use of rinse liquid which temperature rise is done there.

【0047】このとき、現像槽からリンス槽への半導体ウエハの移動時に、表面張力の作用によって半導体ウエハ上を覆っている現像液がこぼれてレジストパターンの上部が露出されれば、レジストパターンの倒れが発生する。そこで、現像処理後の半導体ウエハの移動時に半導体ウエハ上から現像液がこぼれないようにするために、以下の試みがなされた。

【0048】すなわち、発塵のないテフロンゴムなどの枠で半導体ウエハの周囲を覆った状態にしてそのウエハをリンス処理槽内へ移動させ、リンス槽内でウエハ上にリンス液を注入すると同時にその枠が外される。そのような枠材料としては、現像液に腐食されずかつ濡れ性のないテフロンなどが望ましい。枠材料が現像液に対して濡れ性が良ければ、ウエハ上の現像液面を低下させることがある。

【0049】ところで、1度目の現像処理後にウエハ上に再度現像液を注入する場合、最初の現像液を振り切って飛散させることなく2度目の現像液を上から注入し、レジストパターンの上部が現像液から露出しないように注意しなければならない。

【0050】以上のような注意をしながら、リンス槽中で実際に80℃に昇温されたリンス液を用いてレジストパターンのリンス処理を行なった。すなわち、ウエハ上に塗布した化学増幅型レジストをKrFエキシマレーザ露光器を用いて露光し、現像槽内で現像処理したウエハをリンス槽内に移した後に、界面活性剤が添加されて昇温されたリンス液をウエハ上に吐出し、直ちに高速回転によってそのリンス液が飛ばされた。その結果、ウエハ上のリンス液の乾燥が早期に達成され、ウエハ上にリンス液の残渣のない切れの良い仕上がりとなった。

【0051】このとき、リンス液が昇温されなかった場合に比べて、リンス液が昇温された場合には、温度の上昇による表面張力の低下から予測される以上にレジストパターンの倒れの減少が認められた。ところで、従来の現像装置は、レジスト塗布部、PEB（露光後ベーキング）およびプレキワ用のヒータ部、クーリング部、現像リンス処理部を含んでいる。しかし、昇温されたリンス液を用いる場合には、現像装置における現像リンス処理部は現像槽とリンス槽の2つに分けられ、リンス槽においては高温のリンス液を吐出することができ、かつ高速回転による乾燥もできるものにされる。

【0052】（2） 表面張力の小さな有機溶媒の利用

[0047] This time, when moving semiconductor wafer to rinse tank, developer which has been covered on semiconductor wafer by action of surface tension spilling from the developing tank, if upper part of resist pattern is exposed, collapsing of the resist pattern occurs. Then, because when moving semiconductor wafer after development developer that tries does not spill from on semiconductor wafer, you could do attempt below the .

[0048] Moving wafer to rinse inside tank to state which is covered periphery of semiconductor wafer with Teflon rubber or other framework which does not have namely, dust generation, when it fills rinse liquid on wafer at rinse inside tank, that framework is removed simultaneously. As that kind of framing charge, it does not corrode in developer and the Teflon etc which does not have wettability is desirable. If framing charge wettability is good vis-a-vis developer, developer aspect on wafer there are times when it decreases.

[0049] When by way, for second time developer is filled on wafer after first exposure, shaking off initial developer, it must fill second developer from above without scatter doing and that upper part of resist pattern does not expose from developer, it must note.

[0050] While like above noting, it did rinse of resist pattern actually making use of rinse liquid which temperature rise is done to 80 °C in rinse tank. chemically amplifying resist which was applied on namely, wafer was exposed making use of the KrF excimer laser exposure vessel, after moving wafer which exposure is done to the rinse inside tank, surfactant was added inside developing tank and the rinse liquid which temperature rise is done discharged on wafer, rinse liquid was flown at once to high speed rotation. As a result, drying rinse liquid on wafer was achieved by early stage, became finishing where being cut off which does not have residue of rinse liquid on wafer is good.

[0051] When rinse liquid temperature rise it is done this time, 1 rinse liquid in comparison with when temperature rise it does not do, above being estimated from decrease of surface tension with rise of temperature it could recognize the decrease of collapsing of resist pattern. By way, conventional developing apparatus, resist application section, PEB (After exposing baking) and heater part for pre-kick, includes cooling section and developer rinse compartment. But, when rinse liquid which temperature rise is done is used, you can divide the developer rinse compartment in developing apparatus into two of the developing tank and rinse tank, rinse liquid of high temperature, can regarding the rinse tank, discharge to that can do also drying at same time with the high speed rotation you are done.

[0052] (2) Utilization of small organic solvent of surface tension

水と比較して、有機溶剤は一般に表面張力が小さい。たとえば、25°Cにおける水の表面張力が72 dynes/cmであるのに対して、ベンゼンでは29 dynes/cm、エチルアルコールでは23 dynes/cm、エチルエーテルでは17 dynes/cmであり、多くの有機溶剤は水に比べてかなり小さな表面張力を有している。したがって、現像液やリンス液に有機溶剤を混入することによっても、それらの溶液の表面張力を低減することができ、レジストパターン倒れを抑制し得ることが期待できる。

【0053】ところで、現在最も一般的なレジストであるオルソジアゾナフトキノン系レジストや最近注目されている化学増幅型レジストでは、現像液としてアルカリ水溶液が用いられ、リンス液として水が使用されている。このような場合に、リンス液である水と混合しない有機溶剤を用いれば、リンス液と現像液が混じり合うことに障害を生じ、正常なリンス処理を行なうことができない。また、水とよく溶け合う有機溶剤を用いた場合でも、有機溶剤によってはレジストを溶かすものもあるので、有機溶剤の選択に際しては十分な注意が必要である。

【0054】すなわち、レジスト材料の主成分であるノボラック樹脂などに対しては貧溶媒でありかつ水とよく混合する有機溶剤を見つけないといけない。種々の有機溶剤について検討した結果、メチルアルコールやエチルアルコールなどのアルコール類に対してノボラック樹脂は溶解しにくく、さらにアルコール類は水と容易に混合することがわかった。

【0055】実際にKrFエキシマレーザを用いてウエハ上の化学増幅型レジストを露光し、通常の現像処理を行なった後に、リンス液として水とアルコールの混合溶液を用いてリンス処理を行なった場合に、純水を用いたリンス処理に比べてレジストパターン倒れの割合の減少が顕著に認められた。エタノールの場合では、リンス液中のエタノール濃度が5～80%の範囲内にある場合にレジストパターン倒れの防止の効果が認められ、50%の濃度のときに最も効果的であった。エタノール濃度が5%以下ではレジストパターン倒れの防止に対してほとんど効果が認められず、80%以上の濃度ではレジストが僅かに膨張してパターン精度に影響を及ぼすので好ましくない。なお、この実施例においては現像槽と別にリンス槽を設ける必要がなく、現像槽中でリンス処理を行なうことができる。

【0056】(3) 現像液またはリンス液の凍結乾燥

現像液またはリンス液の乾燥時にレジストパターンの上

By comparison with water, organic solvent surface tension is small generally. With benzene with 29 dynes/cm and ethyl alcohol with 23 dynes/cm and the ethyl ether it is a 17 dynes/cm vis-a-vis surface tension of water in for example 25 °C being 72 dynes/cm, many organic solvent have had quite small surface tension in comparison with water. Therefore, by mixing organic solvent to developer and rinse liquid, it is possible, to decrease surface tension of those solution, it can expect that it can control resist pattern breakdown.

[0053] Ortho diazo naphthoquinone resist which by way, presently most is a general resist and with the chemically amplifying resist which is observed recently, it can use aqueous alkali solution as the developer, water is used as rinse liquid. If in this kind of case, organic solvent which is not mixed with water which is a rinse liquid is used, it causes damage in rinse liquid and the developer blending, it is not possible to do normal rinse. In addition, because water, there are also some which make the resist depending upon organic solvent even when organic solvent to dissolve well is used, sufficient note is necessary at time of selection of the organic solvent.

[0054] It is a poor solvent vis-a-vis novolak resin etc which is a main component of namely, resist material and organic solvent which at same time is mixed with water well must be found. Result which was examined concerning various organic solvent was difficult to melt novolak resin vis-a-vis methyl alcohol and ethyl alcohol or other alcohols, furthermore as for the alcohols it understood that it mixes with water easily.

[0055] Actually it exposed chemically amplifying resist on wafer making use of KrF excimer laser, after doing conventional development, as rinse liquid when rinse was done making use of mixed solution of water and alcohol, it could recognize the decrease of ratio of resist pattern breakdown remarkably in comparison with rinse which uses pure water. When with in case of ethanol, it can recognize effect of prevention of resist pattern breakdown when ethanol concentration in rinse liquid is inside range of the 5 to 80 %, being a concentration of 50 %, most it was effective. With 5 % or lower effect not be able to recognize ethanol concentration for most part vis-a-vis prevention of resist pattern breakdown, with concentration of the 80 % or higher resist doing blistering barely, because influence is exerted on pattern precision, it is not desirable. Furthermore, it is not necessary to provide rinse tank separately from developing tank, regarding this Working Example it is possible to do the rinse in developing tank.

[0056] (3) Lyophilizing of developer or rinse liquid

After when drying developer or rinse liquid upper part of resist

部が液面から露出し始めた後にその液体の表面張力に起因する力がレジストパターン倒れを発生させる要因となるので、そのような表面張力に無関係に液体を除去する方法について検討した。

【0057】すなわち、除去すべき液体を液体窒素中で瞬時に凍結させて真空中で液相を介することなく気体化させることによって乾燥させる方法である凍結乾燥法を利用したリンス液の除去を試みた。この試みは、いわゆるドライ現像法によればレジストパターンと溶液との相互作用が存在しないのでレジストパターン倒れが防止され得るであろうという考えに基づいている。しかし、この実施例ではドライ現像法ではなくて従来の湿式現像法を用いながらレジストパターン倒れを防止するように試みられている。従来の湿式現像法では、ドライ現像法のように従来と全く異なる表層反応を利用する手法を用いないので、実施が容易であるという利点がある。特に、リンス液に凍結乾燥法を適用する場合には、通常はリンス液として純水が使用されているので、乾燥後に残渣物がウエハ上に残ることがなくて都合が良い。

【0058】リンス処理のとき、レジストパターン全体がリンス液に覆われたままの状態でもウエハ全体を液体窒素中に浸漬することによってリンス液が瞬時に凍結される。凍結状態のウエハは真空容器内に配置され、凍結状態のリンス剤が真空下において液相を介することなく気化させられる。この凍結乾燥法によれば、レジストパターンとウエハとの間の接着力が弱い場合でも、ほとんどレジストパターン倒れのない状態で微細パターンの形成が可能となる。

【0059】しかし、凍結乾燥法において注意しなければならないことは、リンス液中に昇華しない固体物質や標準状態で高沸点を有する液体物質が含まれていれば、乾燥後のレジストパターン間にこれらの物質が残存し得るということである。したがって、リンス液の凍結前には、現像液などを純水で十分に洗浄しておかなければならない。すなわち、リンス液としては純水が望ましいが、液体窒素で容易に凍結しかつ真空下で容易に気化するものが添加された水を用いることもできる。

【0060】実際には、化学増幅型レジストをKrFエキシマレーザ露光器によって露光して現像処理した後に、純水のリンス液中でウエハを振動させることによって十分にリンス処理が行なわれる。その後、リンス液面からレジストパターンの上部が露出しないように注意しながらウエハをリンス液から取り出し、レジストパターンがリンス液に浸された状態でウエハ裏面に液体窒素を

attempt start exposing from liquid surface, because it becomes factor where power which originates in surface tension of liquid generates resist pattern breakdown, it examined concerning method which in that kind of surface tension removes the liquid in unrelated.

[0057] Freezing doing liquid which namely, it should remove in liquid nitrogen, without minding liquid phase in vacuum you tried removal of rinse liquid which utilizes lyophilization method which is a method which it dries to gas by converting. Because as for this attempt, according to so-called dry development method interaction of the resist pattern and solution does not exist, resist pattern breakdown being, can be prevented. It is uninformed, it has been based on thought. But, with this Working Example not being a dry development method, making use of conventional wet development method while in order to prevent resist pattern breakdown, it is tried. Because with conventional wet development method, like dry development method technique which utilizes the cortical reaction which differs until recently completely is not used, there is a benefit that execution is easy. Especially, when lyophilization method is applied to rinse liquid, because usually pure water is used as rinse liquid, after drying residue remains on wafer, not grinding densely, are convenient.

[0058] Rinse liquid freezing is done instantaneously at time of rinse, by with state while resist pattern entirety is covered in rinse liquid soaking the wafer entirety in liquid nitrogen. wafer of freezing state is arranged inside vacuum container, rinse agent of the freezing state evaporates without minding liquid phase in under vacuum. According to this lyophilization method, even with when bonding strength with resist pattern and the wafer is weak, formation of fine pattern becomes possible with the state which for most part does not have resist pattern breakdown.

[0059] But, you must note in lyophilization method, fact that, liquid substance which possesses high boiling point with solid substance and standard state which if sublimation are not done is included in rinse liquid, means these substance can remain between resist pattern after drying. Therefore, if before freezing of rinse liquid, developer etc with the pure water is not washed in fully, it does not become. pure water is desirable as namely, rinse liquid, but easily only freezing it is possible also with liquid nitrogen to use water where those which evaporate easily under vacuum are added.

[0060] Actually, exposing chemically amplifying resist with KrF excimer laser exposure vessel, development after doing, in rinse liquid of pure water rinse is done wafer in the fully by vibrating. That after that, upper part of resist pattern does not expose from the rinse liquid aspect, while noting, it removes wafer from rinse liquid, with state where resist pattern is dampened in rinse liquid in wafer back surface the rinse liquid



接触させることによって、瞬間的にリンス液が凍結される。凍結状態のウエハは凍結乾燥用の真空チャンバ内に入れられ、凍結乾燥法によってリンス液が乾燥させられる。その結果、通常のリンス処理と比較して、凍結乾燥法を用いた場合にはほとんどレジストパターンの倒れが認められなかった。

【0061】(4) レジスト材中への界面活性剤の添加

レジスト中に界面活性剤を添加すれば、液体に対するレジスト表面の濡れ性が低下する。

【0062】一般に水に対する高分子材料の接触角はその表面構造に著しく依存する。たとえば、ポリエチレンやポリスチレンなどにおける水に対する接触角は約90°であるが、ヒドロキシル基を有するポリビニルアルコールにおいては36°であってかなり小さい。

【0063】現像後のレジスト表面はカルボン酸基やヒドロキシル基に覆われているので親水性に富んでおり、リンス液に対する濡れ性が良いので接触角が小さくなる。図1に関連して説明されたように、接触角 $\theta$ が小さくなれば、レジストパターン倒れを引き起こすように作用する力 $F$ が大きくなり、レジストパターンの倒れが多発することになる。したがって、レジスト中への界面活性剤の添加によって接触角 $\theta$ を大きくすることによって、レジストパターン倒れを低減し得ることが期待される。

【0064】リンス液中への界面活性剤の添加の場合と同様に、種々の界面活性剤をレジスト中に混合することによって、レジストパターン倒れの防止の効果を調べた。レジスト中への界面活性剤の添加の場合にも、フッ素系界面活性剤がレジストパターン倒れの防止に顕著な効果を有することが認められた。特に非イオン系界面活性剤であるパーフルオロアルキルポリエチシエチレンエタノールを5~100ppmの濃度範囲で添加することにより、レジストパターン倒れが著しく減少した。5ppm以下の濃度ではほとんど効果が現われず、逆に100ppm以上に濃度を高めても効果の向上は見られない。そして、最も望ましい濃度範囲は、50~100ppmの範囲であった。

【0065】実際に、化学増幅型レジストにパーフルオロアルキルポリエチシエチレンエタノールを50ppmだけ添加し、KrFエキシマレーザ露光器で露光した後、通常の方法で現像処理とリンス処理をした結果、レジストに界面活性剤を添加していないものと比べてレジストパターン倒れが減少する効果が顕著に認められた。

【0066】以上の実施例において、液体の表面張力の低減と液体に対するレジスト表面の接触角の増大をそれ

freezing is done liquid nitrogen in instantaneous by contacting wafer of freezing state is inserted into vacuum chamber for lyophilizing, then liquid dries with lyophilization method. As a result, by comparison with conventional rinse, when lyophilization method is used, it could not recognize collapsing of most resist pattern.

[0061] (4) Addition of surfactant to in resist

If surfactant is added in resist, wettability of resist surface for the liquid decreases.

[0062] Contact angle of polymeric material for water generally depends on surface construction considerably. contact angle for water in for example polyethylene and polystyrene etc is approximately 90°, but being a 36° regarding poly vinyl alcohol which possesses hydroxyl group, it is quite small.

[0063] Because as for resist surface after developing it is covered in carboxylic acid group and hydroxyl group, we have been rich to hydrophilicity, because wettability for rinse liquid is good, contact angle becomes small. As explained pertaining to Figure 1, if contact angle becomes small, in order to cause resist pattern breakdown, force  $F$  which operates becomes large, meaning that collapsing of resist pattern occurs frequently. Therefore, with addition of surfactant to in resist, by enlarging contact angle, it is expected that it can decrease resist pattern breakdown.

[0064] In same way as case of addition of surfactant to in rinse liquid, effect of prevention of resist pattern breakdown was inspected by mixing various surfactant in the resist. Even in case of addition of surfactant to in resist, it could recognize fact that fluorine-based surfactant has marked effect in prevention of the resist pattern breakdown. Especially resist pattern breakdown decreased considerably by adding perfluoroalkyl polyethylene ethanol which is a nonionic surfactant with concentration range of 5 to 100 ppm. With concentration of 5 ppm or less effect does not appear for most part, the concentration is raised conversely in 100 ppm or more and improvement of effect is not seen. And, most desirable concentration range was range of 50 to 100 ppm.

[0065] Actually, just 50 ppm added perfluoroalkyl polyethylene ethanol in chemically amplifying resist, after exposing with KrF excimer laser exposure vessel, as for result of doing the development and rinse with conventional method, could recognize effect which the resist pattern breakdown decreases in comparison with those which do not add the surfactant to resist remarkably.

[0066] In Working Example above, by trying decrease of surface tension of liquid and increase of contact angle of resist surface

それぞれ個別に試みることによってレジストパターン倒れの防止について検討したが、次にこれらの表面張力と接触角を同時に調整することを試みた。すなわち、リンス液とレジストの双方に界面活性剤を添加することによって表面張力と接触角の調整を行なったところ、それぞれ単独に界面活性剤を添加したものと比較して、レジストパターンの倒れ防止に対してさらに効果が高められることが認められた。この場合にも、種々の界面活性剤の添加によって効果が認められるが、特にフッ素系界面活性剤を添加した場合に効果が顕著であることが認められた。

[0067] しかし、レジスト中に界面活性剤を添加し過ぎることによってレジスト表面の濡れ性が極端に低下した場合、レジストパターンと半導体基板との接着力も低下してレジストパターンの剥がれが生じやすくなるので注意しなければならない。

[0068] (5) レジストパターン表面のシリル化

高分子反応によるレジスト表面の改質もレジストパターン倒れの防止に効果が期待されるので、種々の高分子反応について検討した。その結果、ネガ型レジストパターンにおいてはシリル化反応がレジスト表面の改質に効果があることが判明した。

[0069] ネガ型レジストを露光した場合、露光部分において架橋反応が生じて現像液に対して不溶性になる。そして、未露光部分は現像液に対して可溶性であるので、現像によってレジストパターンが形成される。

[0070] このようなネガ型レジストを露光した後にシリル化剤に晒せば、露光されて架橋密度の高くなった部分はほとんどシリル化されないが、未露光部分はシリル化される。また、露光したネガ型レジストを現像処理することによってレジストパターンを形成した後に、そのレジストパターンをシリル化剤に晒せば、直接露光されたレジストの上面はシリル化されないが、レジストパターンの側面はある程度シリル化されることがわかった。

[0071] 一般にシリル化は気相反応によって行なわれるが、本発明においてはレジストパターンを覆っている現像液やリンス液をレジストパターン倒れを生じさせることなく除去することを目的としているので、本発明において気相反応によるシリル化を行なうことはできない。すなわち、本発明においては湿式法によるシリル化反応が採用され、これによるレジストパターン側面の表面改質が試みられた。

[0072] たとえば、架橋型のネガ型レジストを塗布

for liquid respectively in individual it examined concerning prevention of resist pattern breakdown, but next these surface tension and fact that contact angle is adjusted simultaneously were tried. When you adjusted surface tension and contact angle by adding surfactant to both parties of namely, rinse liquid and resist, by comparison with those which add the surfactant to respective alone, vis-a-vis collapsing prevention of resist pattern furthermore it could recognize fact that it can raise effect. Even in this case, effect is recognized by addition of various surfactant, but it could recognize fact that effect is remarkable when the especially fluorine-based surfactant is added.

[0067] But, when wettability of resist surface decreases extremely by adding the surfactant in resist too much, also adhesion strength of resist pattern and semiconductor substratedecreasing, because release of resist pattern becomes easy to occur, you must note.

[0068] (5) Silylation of resist pattern surface

Because improvement of resist surface with polymer reaction effect is expected to the prevention of resist pattern breakdown, it examined concerning various polymer reaction. As a result, silylation reaction being an effect in improvement of resist surface regarding negative type resist pattern was ascertained.

[0069] When negative type resist is exposed, crosslinking reaction occurring in exposed part, it becomes insolubility vis-a-vis developer. Because and, unexposed part is soluble vis-a-vis developer, resist pattern is formed by development.

[0070] After exposing this kind of negative type resist, in silylation, being exposed, portion where crosslink density has become high is not done the silylation for most part. unexposed part is done silylation. In addition, after forming resist pattern by development doing negative type resist which is exposed, resist pattern in silylation, the upper surface of the resist which directly is exposed is not done silylation. As for side face of resist pattern what certain extent silylation is done understood.

[0071] Generally silylation is done by vapor phase reaction but, regarding to this invention, because it designates that developer and rinse liquid which have been covered resist pattern are removed without causing resist pattern breakdown as objective, regarding to this invention, it is not possible to do silylation due to the vapor phase reaction. Regarding to namely, this invention, silylation reaction due to wet method was adopted, could try surface improvement of resist pattern side face due to this.

[0072] Exposing wafer which applied negative type resist of for

したウエハを露光して現像した後に、レジストパターンを現像液面から露出させることなく引続いてシリル化剤の入った反応槽内に入れることによって、レジストの表層のシリル化反応が行なわれる。シリル化剤としては、ビスジ（メチルアミノ）ジチメルシランなどを用いることができる。現像処理されたレジストパターンがシリル化剤に晒されれば、直接露光されたレジスト上部は架橋密度が大きくなっているのほとんどシリル化されないが、現像液によって溶かし出されたレジストパターンの側面は架橋密度が低いのである程度シリル化される。

【0073】 このようにシリル化されたレジストパターンの側面は親水性から疎水性に向けて変化し、レジスト表面の接触角 $\theta$ の増大によって液体の表面張力による影響を低減できるとともに、レジストパターン間の粘着性を低下させることができるので、レジストパターン倒れが著しく低減される。

【0074】 実際には、ウエハ上のネガ型の化学増幅型レジストをKrFエキシマレーザ露光器で露光し、現像後に純水で十分に洗浄するが、ウエハ上から現像液または洗浄液がこぼれてレジストパターンが液面から露出しないように注意する。このように、レジストパターンが液面から露出しないように注意しながら、N-メチル-2-ピロリドンにビスジ（メチルアミノ）ジチメルシランを20%だけ溶解させたシリル化剤中にウエハを入れる。その状態で、室温の下にウエハを数分間放置することによってシリル反応を進め、スピナによる高速回転によって乾燥させた後にウエハ上のレジストパターンを観察したところ、レジストパターン倒れはほとんど発生していなくてシリル化反応が効果的であることが判明した。

【0075】 (6) レジスト表面におけるポリマコンプレックスの形成

オルソジアゾナフトキノン系レジストなどは露光部分にカルボン酸が多く生成され、現像処理によって可溶化されて除去されるが、リンス後においてもレジストパターン表面には多くのカルボン酸が残存する。この残存するカルボン酸によってレジストパターンの表面が親水化し、相互に粘着しやすい状態となる。

【0076】 ところで、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンジイミン、ポリアクリルアミドなどの水溶性高分子を含む水溶液とポリアクリル酸を含む水溶液を混合すれば、ポリマコンプレックスが形成されて水に不溶な物質が析出することが知られている。このことは、たとえば電気的相互作用、水素結合、ファンデアワールス力などのポリマ間の相互作用によって異種のポリマ同士が結合し、それらのポリマが水溶性から水に不溶の物質に変換するものと考えられている。

example crosslinking type, afterdeveloping, silylation reaction of surface layer of resist is done by inserting into reactor where silylation enters without exposing resist pattern from the developer aspect continuing. As silylation, bis di (methylamino) di j<sub>1</sub> jp11 silane etc can be used. resist pattern which if development is done is exposed to silylation, because as for resist upper part which directly is exposed crosslink density has become large, silylation it is not done for most part. Because side face of resist pattern which starts melting with developer the crosslink density is low certain extent silylation it is done.

[0073] This way side face of resist pattern which silylation is done to change from the hydrophilicity destined for hydrophobicity, as influence with surface tension of the liquid with increase of contact angle of resist surface can be decreased, because it can decrease, resist pattern breakdown considerably decreased tackiness between resist pattern.

[0074] It exposes chemically amplifying resist of negative type on wafer to fact, with KrF excimer laser exposure vessel, after developing with pure water washes in fully, but the developer or cleaning liquid spilling from on wafer, that resist pattern does not expose from liquid surface, you note. This way, that resist pattern does not expose from liquid surface, while noting, you insert wafer in silylation to which just 20 % melts the bis di (methylamino) di j<sub>1</sub> jp11 silane in N - methyl - 2 - pyrrolidone. With state, silyl reaction was advanced by several minutes leaving the wafer under room temperature, after drying when resist pattern on wafer is observed with high speed rotation due to spinner, resist pattern breakdown not occurring for the most part, silylation reaction being effective was ascertained.

[0075] (6) In resist surface formation of polymer complex

Ortho diazo naphthoquinone resist etc carboxylic acid is formed mainly in exposed part, solubilizing being done by exposure, is removed, but many carboxylic acid remain in the resist pattern surface in after rinse. surface of resist pattern hydrophilicization does this with carboxylic acid which remains, mutually becomes state which sticking it is easy to do.

[0076] If by way, aqueous solution which includes polyethylene glycol, polyvinyl pyrrolidone, the polyethylene imine and polyacrylamide or other water soluble polymer and aqueous solution which includes polyacrylic acid are mixed, the polymer complex being formed, it is known that insoluble substance precipitates to the water. polymer of different kind connects this, with interaction between the for example electrical interaction, hydrogen bond and Van der Waals force or other polymer, is thought thing which those polymer from water

本実施例は、このような現象を応用することによってレジスト表面を処理しようとするものである。

【0077】現像処理によってパターン形成されたレジストの表面は、アルカリ現像の場合にはまさに水に不溶な部分と可溶な部分の界面になっている。すなわち、そのレジストパターンの表面は半分水に溶けたような状態であり、レジストパターン同士は非常に粘着しやすい状態にある。したがって、何らかの外力によってレジストパターンが屈曲して、隣接するレジストパターン同士が接触すれば、接着剤がつけられているかのごとくに、レジストパターンがたとえ復元力を有しているとしても一度相互に接着したレジストパターン同士は離れることができない。特に、オルソジアゾナフトキノン系レジストのように露光によってカルボン酸が多く生成されるレジストの場合、レジスト表面にそのようなカルボン酸が多く残存するので、レジストパターン間の接着傾向がさらに顕著になる。

【0078】このような場合に、現像処理後に現像液とレジスト表面における水溶性物質とを十分に水で洗い流すことによって、レジストパターン相互間の接着を防ぐように努力されている。しかし、レジストパターンの微細化が進むにつれて、このような水への可溶物を十分に洗い流すことが困難になると考えられる。そこで、本実施例においては、現像処理後のレジストパターン表面における現像液と可溶物を純水によって洗浄しかつレジスト表面が水面から露出されないように注意しながら、続いてポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドなどの水溶性高分子を含む水溶液中にウエハを浸漬させる。このような方法によって、レジストパターンの表面にポリマコンプレックス層が形成され、レジスト表面の濡れ性が低減されて接触角 $\theta$ が大きくなることによって表面張力による影響が抑制されるばかりでなく、レジストパターン相互間の粘着力を低下させることができ、その結果としてレジストパターン倒れを著しく低減させることができる。

【0079】実際に、ウエハ上に塗布された化学増幅型レジストをKrFエキシマレーザ露光器によって露光し、所定の現像液を用いて現像した後に純水によって現像液を十分に洗い流した。その後、分子量約50000のポリアクリルアミドを0.01mol/lの濃度で含む水溶液にウエハを浸漬し、この処理の後にさらに純水によってその水溶液を洗浄した後に乾燥させたところ、このような処理のなされなかった場合に比較して格段にレジストパターンの倒れが少ないことが認められた。この実施例は、レジストパターンの表面処理が水溶液中で行なわれ得るので、プロセスとして簡便であり好都合である。

solubility convert to substance of insoluble in water. this working example is something which it tries to treat resist surface by applying this kind of phenomenon.

[0077] Surface of resist which pattern formation is done, in case of alkali development just in water has become interface of insoluble portion and soluble portion depending upon exposure. surface of resist pattern of namely, is kind of state which dissolved in half water, as for resist pattern very there is a state which sticking it is easy to do. Therefore, with a some external force, resist pattern doing bending, if the resist pattern which is adjacent contacts, as though adhesive is attached, or is, assuming, that resist pattern has had recovery force even if, as for the resist pattern which one time mutually it glues it is not possible to leave. Especially, like ortho diazo naphthoquinone resist when it is a resist where carboxylic acid is mainly formed by exposure, because that kind of carboxylic acid remains mainly in resist surface, glueing tendency between resist pattern furthermore becomes remarkable.

[0078] In this kind of case, after development developer and in order to prevent glueing between resist pattern mutual water soluble substance in resist surface by to the fully washing away with water, effort it is done. But, as narrowing of resist pattern advances, it is thought that it becomes difficult to wash away soluble matter to this kind of water to fully. Then, that developer and soluble matter in resist pattern surface after development regarding this working example, only washing resist surface is not exposed from the water surface with pure water, while noting, continuously it soaks wafer in the aqueous solution which includes polyethylene glycol, polyvinyl pyrrolidone and polyacrylamide or other water soluble polymer. By this kind of method, polymer complex layer is formed by surface of the resist pattern, wettability of resist surface is decreased and influence with the surface tension due to fact that contact angle becomes large can decrease the resist pattern breakdown considerably it is controlled not only, it is possible, to decrease, with tackiness between resist pattern mutual as result.

[0079] Actually, chemically amplifying resist which was applied on wafer was exposed with the KrF excimer laser exposure vessel, after developing making use of specified developer, developer was washed away to fully due to pure water. after that, it soaked wafer in aqueous solution which includes the polyacrylamide of molecular weight approximately 50000 with concentration of the 0.01 mol/l, after this treatment after washing aqueous solution furthermore with the pure water, when it dries, it could recognize fact that the collapsing of resist pattern is little markedly this kind of treatment by comparison with case where it does not do. Because as for this Working Example, surface treatment of resist pattern can be done in the aqueous solution, it is simple as process and is a conducive.

## 【0080】(7) ラングミュワ・プロジェクト膜の利用

有機超薄膜を簡便に形成する方法として、LB (ラングミュワ・プロジェクト) 法が知られている。LB法は、水面上に単分子膜厚を有する有機薄膜を形成し、この有機薄膜を固体基板上に移し取ることによって1分子層が固定された有機薄膜が形成され得る。また、その単分子膜厚の有機薄膜を固体基板上に繰返し移し取ることによって複数分子膜厚を有する累積膜も容易に作製し得る。

【0081】たとえば、長い炭化水素基が鎖状に延びていてその末端にカルボキシル基がついた長鎖アルキル脂肪酸を水面上に置けば、水面基は水面に接して疎水基は水面から遠ざかるような分子配向をとる。このような長鎖アルキル脂肪酸は、揮発性の有機溶媒に溶かして水面上に滴下すれば、溶媒とともに水面上に広がる。このように形成されたLB膜を基板上に移し取るとき、膜に垂直方向で基板のエッジを溶液中から引き上げるようにすれば、基板表面に向かって親水基が付着し、外側に向かって疎水基が配向する。本実施例はこのような現象を応用するのである。

【0082】すなわち、現像処理されたウエハが浸漬されているリンス液上に長鎖アルキル脂肪酸が溶かされた溶液を滴下し、そのリンス液表面上にLB膜を広げる。その後、表面にLB膜が形成されたリンス液中からウエハを引き上げることにより、レジストパターン倒れが防止されることが認められた。

【0083】このような効果の理由として、次のことが考えられる。すなわち、リンス液中からウエハを引き上げる際にLB膜がレジストパターンの表面に付着し、このLB膜がレジストパターン表面に疎水性を付与することによって接触角 $\theta$ を増大させ、レジストパターン間の粘着性をも低減させるものと考えられる。

【0084】なお、レジストパターンの表面がLB膜によって覆われた状態になるが、LB膜は数十Åのように非常に薄い厚さのものであるので、後続のエッチングプロセスに対して何ら妨げとはならない。

【0085】実際に、ウエハ上に化学増幅型レジストを塗布し、KrFエキシマレーザの露光の後に通常の現像処理を行なった。その現像液がウエハ上からこぼれてレジストパターンの表面が液面から露出されないように注意しながら、純水の入ったリンス槽内にウエハが浸漬された。そのリンス液中でウエハを振動させて十分にリン

## [0080] (7) Utilization of run oleaゆわ \* Blodgett membrane

LB (run oleaゆわ \* Blodgett) method is known as method which forms organic ultrathin film simply. LB method forms organic thin film which possesses monomolecular film thickness on the water surface, organic thin film where 1 molecule layer is locked by copying this organic thin film on the solid substrate can be formed. In addition, it can produce also built-up film which possesses multiple partschild film thickness monomolecular film thick organic thin film by repeatedly copying on solid substrate easily.

[0081] For example long hydrocarbon group having extended to chain, if long chain alkyl aliphatic acid where the carboxyl group is attached to end is put on water layer, as for water layer basis touching to water layer, as for hydrophobic group, you take kind of molecular orientation which goes away from water layer. If melting in organic solvent of volatility, it drips this kind of long chain alkyl aliphatic acid, on the water layer, with solvent it spreads on water layer. This way when copying LB film which was formed on substrate, if to the film it tries to pull up edge of substrate from in solution with perpendicular direction, hydrophilic group deposits facing toward substrate surface, hydrophobic group orientation does facing toward outside. this working example this kind of phenomenon is applied.

[0082] Solution where long chain alkyl aliphatic acid was melted on rinse liquid which wafer which namely, exposure is done is soaked is dripped, LB film is expanded on the rinse liquid surface. It could recognize fact that resist pattern breakdown is prevented after that, by pulling up wafer from in rinse liquid where LB film was formed to surface.

[0083] As reason of this kind of effect, you can think following. Occasion where wafer is pulled up from in namely, rinse liquid LB membrane deposits in surface of resist pattern, increasing contact angle due to the fact that this LB membrane grants hydrophobicity to resist pattern surface, is thought the thing which decreases also tackiness between resist pattern.

[0084] Furthermore, surface of resist pattern it becomes state which is covered by LB film, but because LB film like several tens Å is something of very thin thickness, it does not become with what interference vis-a-vis succeeding etching process.

[0085] Actually, chemically amplifying resist was applied on wafer, conventional development was done after exposure of KrF excimer laser. developer spilling from on wafer, that surface of resist pattern is not exposed from liquid surface, while noting, wafer was soaked in the rinse inside tank where pure water enters. Dripping solution which melted palmitic acid in

ス処理を行なった後に、リンス液上に長鎖アルキル脂肪酸としてパルミチン酸をクロロホルムに溶かした溶液を滴下してリンス液表面に高級脂肪酸の単分子膜層を形成した。それから、リンス液面下からウエハの主面を垂直にしてエッジからゆっくり引き上げ、引き上げたウエハを大気中に数分間放置した後にウエハをヒータ上に置いてゆっくりと水分を乾燥させた。この方法によって得られたウエハ上のレジストパターンを観察したところ、レジストパターン倒れは観察されなかった。

【0086】(8) 微小気泡によるレジストパターン間の接触防止

本実施例は、リンス処理のときにリンス液中に微小な気泡を発生させることによってレジストパターン間の接触を防止し、それによってレジストパターン倒れを防止せんとするものである。すなわち、リンス液中に微小な気泡を発生させてレジストパターンの側壁に微小な気泡を付着させれば、リンス液の乾燥時に生じやすいレジストパターン倒れがほとんど認められなくなる。

【0087】レジストパターン倒れが抑制される理由としては、表面張力に起因するレジストパターンに対する横方向の力によって隣接するレジストパターン間が接着しやすくなるときに、レジストパターン間において発生された微小な気泡がつかえとなって、レジストパターンの倒壊と相互の接着を妨げるものと考えられる。

【0088】微小な気泡を発生させる手段として超音波発生器を用い、実際にリンス処理を超音波洗浄槽中で行なえば、レジストパターンの側面に微小な気泡が付着した状態になる。このような状態でウエハを洗浄槽から取り出して、直ちにスピナーによる高速回転によってリンス液を飛ばした結果、レジストパターンの倒れが著しく減少することが認められた。

【0089】リンス液中で小さな気泡を発生させる手段としては、超音波洗浄法を用いるのが最も効果的である。また、超音波洗浄槽中でのリンス処理の後に、リンス乾燥までの時間はできるだけ短い方が好ましい。本実施例においては、従来のようにコーターデベロッパのスピナ上のウエハに現像液を付与してそのまま回転乾燥させることはしない。すなわち、リンス処理は現像処理済のウエハを超音波洗浄槽であるリンス処理中にどぶ漬することにより行ない、リンス処理の後に洗浄槽からウエハを取り出してスピナによって迅速にリンス液を乾燥させる。したがって、本実施例においては現像処理後にウエハを現像槽からリンス槽へ移動させる際に現像液がこぼれることによってレジストパターンの上部が現像液面から露出される危険があるので、ウエハ周辺部をゴム状の枠で覆うことによって現像液のこぼれを防止する必要がある。

chloroform vibrating, after doing rinse in fully, with wafer as long chain alkyl aliphatic acid in the rinse liquid on rinse liquid, it formed monomolecular film layer of higher aliphatic acid in the rinse liquid surface. Then, from under rinse liquid aspect with main surface of wafer as vertical, it pulled up from edge slowly, wafer which was pulled up several minutes after leaving, putting wafer on heater in the atmosphere, it dried moisture slowly. When resist pattern on wafer which is acquired with this method is observed, you did not observe resist pattern breakdown.

[0086] (8) Due to minute bubble contact prevention between resist pattern

It is something which, tries will prevent contact between the resist pattern to prevent resist pattern breakdown with that this working example by at time of the rinse generating fine gas bubble in rinse liquid. Generating fine gas bubble in namely, rinse liquid, resist pattern breakdown which in side wall of the resist pattern if it deposits, is easy to cause fine gas bubble when drying rinse liquid for most part stops being recognized.

[0087] When between of resist pattern which is adjacent by power of transverse direction for resist pattern which originates in surface tension as reason where the resist pattern breakdown is controlled, becoming easy to glue, that fine gas bubble which occurs in between resist pattern appears becoming, collapse of resist pattern it is thought thing which obstructs mutual glueing.

[0088] If rinse is done actually in ultrasonic cleaning bath making use of ultrasound generation vessel as means which generates fine gas bubble, it becomes state where fine gas bubble deposits side face of resist pattern. Removing wafer from cleaning tank with this kind of state, as for the result of flying rinse liquid with high speed rotation at once due to spin coater, it could recognize fact that collapsing of resist pattern decreases considerably.

[0089] Fact that ultrasonic cleaning method is used as means which generates small gas bubble in rinse liquid, most is effective. In addition, after rinse in ultrasonic cleaning bath, time to rinse drying be as short as possible one is desirable. Regarding this working example, conventional way granting developer to wafer on the spinner of coater developer, it does not do that that way it turns dries. namely, rinse does wafer of development end ditch in rinse which is a ultrasonic cleaning bath removes wafer from cleaning tank after rinse and dries rinse liquid quickly with spinner. Therefore, in this working example, because there is a hazard where upper part of the resist pattern is exposed from developer aspect wafer due to fact that developer spills occasion where it moves from developing tank to the rinse tank after development, it is necessary to prevent the spilling of developer by covering wafer periphery with framework of the rubbery.

【0090】実際に実験した結果、超音波洗浄によるリンス処理は洗浄時にレジストパターン間に発生した微小な泡による効果だけでなく、超音波洗浄によってレジスト表面の現像液残渣が完全に洗い流されることによるレジストパターン間の粘着性の低下も大きく寄与していることがわかった。

【0091】実際に、化学増幅型レジストを塗布したウエハをKrFエキシマレーザ露光器によって露光し、現像処理の後にレジストパターンが現像液面から露出しないように注意しながら純水の入った超音波洗浄槽中にウエハを移した。そこで超音波洗浄を行なえば、レジストパターン間に無数の微小な気泡の発生が認められた。しかし、あまりに長時間にわたって洗浄を行なえば、微小な気泡の数が減少するので、比較的短時間のうちにウエハを超音波洗浄槽から引き上げ、高速回転によって迅速に純水の乾燥を行なった。その結果、レジストパターンの倒れが著しく減少することが認められた。

【0092】(9) レジストパターン間への微粒子の導入

上述のようにレジストパターン間に微小な気泡を介在させる以外にも、微粒子を介在させることが考えられる。レジストパターン間のリンス液中に粒径が数百Åの微粒子を分散させることによって、レジストパターン相互間の接触を防止することができる。そのような微粒子としては、後続するエッチング工程のときにレジスト材料と比較してエッチングされやすい材質のものをを用いればよい。

【0093】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、現像液とリンス液の少なくとも一方の表面張力が低減され、レジストパターンの表面の濡れ性が低下させられ、レジストパターンの表面の粘着性が低減され、またはレジストパターン相互間の接触が防止されるので、レジストパターンの現像工程におけるレジストパターン倒れが防止され得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】アスペクト比の高いレジストパターンと液体との相互作用を説明するための断面図である。

【図2】アスペクト比の高いレジストパターンの倒れの一例を示す断面図である。

【図3】アスペクト比の高いレジストパターンの倒れの

[0090] As for result which was experimented actually, as for rinse due to ultrasonic cleaning when washing it understood that also decrease of the tackiness between resist pattern due to fact that developer residue of resist surface is washed away completely not only an effect by fine bubble which occurs between resist pattern, by ultrasonic cleaning has contributed largely.

[0091] While actually, exposing wafer which applied chemically amplifying resist with the KrF excimer laser exposure vessel, that after development resist pattern does not expose from the developer aspect, noting, it moved wafer in ultrasonic cleaning bath where pure water enters. Then if ultrasonic cleaning was done, it could recognize occurrence of the innumerable fine gas bubble between resist pattern. But, if excessively you wash over lengthy, because quantity of fine gas bubble decreases, it pulled up wafer from ultrasonic cleaning bath relatively into the short time, it dried pure water quickly with high speed rotation. As a result, it could recognize fact that collapsing of the resist pattern decreases considerably.

[0092] (9) Introduction of microparticle to between resist pattern

Above-mentioned way fine gas bubble in addition to lying between, it can think of microparticle between resist pattern that it lies between. Contact between resist pattern mutual can be prevented due to fact that the particle diameter disperses microparticle of several hundred Å in rinse liquid between resist pattern. As that kind of microparticle, those of material which etching is easy to make time of etching step which follow by comparison with resist materials should have been used.

[0093]

[Effects of the Invention] Like above, according to this invention, surface tension of at least one of the developer and rinse liquid to be decreased, wettability of surface of the resist pattern to decrease, tackiness of surface of resist pattern to be decreased because or contact between resist pattern mutual is prevented, the resist pattern breakdown in developing step of resist pattern can be prevented.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a sectional view in order to explain interaction of resist pattern and liquid where aspect ratio is high.

[Figure 2] It is a sectional view which shows one example of collapsing of resist pattern where aspect ratio is high.

[Figure 3] It is a sectional view which shows example of another

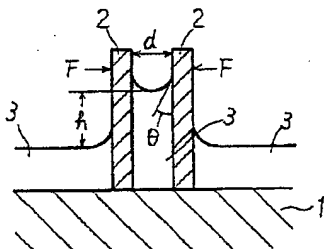
もう1つの例を示す断面図である。

【図4】アスペクト比の高いレジストパターンの倒れのさらにもう1つの例を示す断面図である。

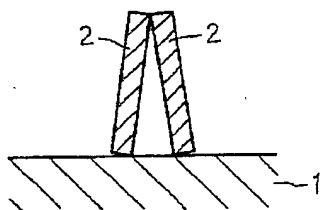
【符号の説明】

- 1 半導体基板
- 2 レジストパターン
- 3 液体
- $\theta$  レジストパターンの表面と液体表面との接触角
- d レジストパターン間隔
- h 液面レベル差
- F 表面張力に基づいてレジストパターンの横方向に作用する力

【図1】



【図2】



of collapsing of resist pattern where aspect ratio is high.

[Figure 4] It is a sectional view which shows furthermore example of another of the collapsing of resist pattern where aspect ratio is high.

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

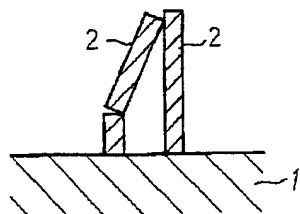
- 1 semiconductor substrate
- 2 resist pattern
- 3 liquid
- Contact angle of surface and liquid surface of resist pattern
- D resist pattern interval
- H liquid surface height difference
- It operates transverse direction of resist pattern on basis of F surface tension power

[Figure 1]

[Figure 2]

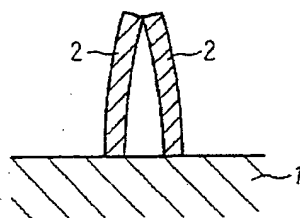


【図 3】



[Figure 3]

【図 4】



[Figure 4]

